

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

[Generate Collection](#)

L7: Entry 22 of 26

File: DWPI

Aug 1, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-299693

DERWENT-WEEK: 199539

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-resistant resin compsn. - contains inter-polycarbonate, copolymer contg. gummy polymer, and aromatic vinyl and vinyl cyanide monomer components, phosphoric ester-type cpd. etc.

PRIORITY-DATA: 1993JP-0353531 (December 28, 1993)

[Search Selected](#) [Search All](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> JP 07196872 A	August 1, 1995		010	C08L025/12

INT-CL (IPC): C08K 5/521; C08L 25/12; C08L 55/02; C08L 69/00; C08L 79/08; C08L 83/08; C09K 21/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07196872A

BASIC-ABSTRACT:

A flame-resistant resin compsn. contains (A) 1-99 pts.wt. inter-polycarbonate and/or (A') polycarbonate-type resin, (B) 99-1 pts. wt. copolymer contg. (a) gummy polymer, (b) aromatic vinyl monomer component and (c) vinyl cyanide monomer component as constituent ingredients and/or (B') copolymer contg. (b) aromatic vinyl monomer component and (c) vinyl cyanide monomer component as constituent ingredients and (C) 1-20 pts.wt. a phosphoric ester-type cpd. and (D) 0.1-20 pts.wt. siloxane polyetherimide, both based on 100 pts.wt. of the total amt. of (A) and/or (A') and (B) and/or (B').

(A) has structural units of formula (I) and (II). The amt. of (II) is 2-90 mol% based on the total amt. of (I) and (II). In formulae, R4 and R5 = halogen or monovalent hydrocarbon; B = -(R1)-C(-R2)- (R1 and R2 = H or monovalent hydrocarbon), -C(=R3)- (R3 = divalent hydrocarbon), -O-, -S-, -SO- or -SO2-; R6 = 1-10C hydrocarbon, its halide or halogen; p, q and n = 0-4.

Pref. (B) is ABS resin, AES resin, ACS resin or AAS resin. (B') is SAN resin. The resin compsn. further contains dripping preventives.

ADVANTAGE - Even thin mouldings obtd. from the resin compsn. have high flame resistance.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196872

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/12	L E C			
C 08 K 5/521	K G B			
C 08 L 55/02	L M E			
69/00	L P P			
79/08	L R C			

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-353531	(71)出願人 390000103 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号
(22)出願日	平成5年(1993)12月28日	(72)発明者 藤口 智英 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者 斎藤 明宏 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(72)発明者 糸井 秀行 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチックス株式会社内
		(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】薄く成形されても著しく優れた難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

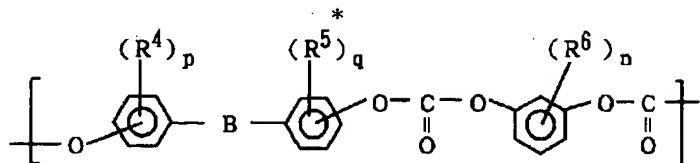
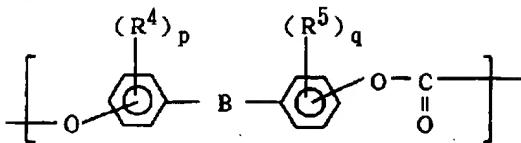
【構成】(A)ジフェノール成分およびカーボネート成分等よりなる構造単位を有する共重合ポリカーボネートまたはこれとポリカーボネート系樹脂 1~99重量部ならびに(B)ABS系樹脂および/またはSAN樹脂99~1重量部を含み、かつ(A)および(B)の合計100重量部に対し、(C)リン酸エステル系化合物 1~20重量部および(D)シロキサンポリエーテルイミド0.1~20重量部を含む難燃性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 次式(化1) :

【化1】



(上記式中、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または一価の炭化水素基であり、Bは-(R¹)C(-R²)- [ここで、R¹ および R² はそれぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基である]、-C(=R³)- [ここで R³ は2価の炭化水素基である]、-O-、-S-、-SO-または-SO₂-であり、R⁶ は炭素数1~10の炭化水素基もしくはそのハログン化物またはハロゲン原子であり、p、q および n はそれぞれ独立して0~4の整数である)で示される構造単位を有し、かつ前記(化2)の構造単位の量は(化1)および(化2)の構造単位の合計量の2~90モル%を占めるところの共重合ポリカーボネートまたはこれとポリカーボネート系樹脂 1~99重量部、ならびに

(B) (b-1) (a) ゴム質重合体、(b) 芳香族ビニル单量体成分および(c) シアン化ビニル单量体成分を、共重合体の構成成分として含む共重合体、および/または(b-2) (b) 芳香族ビニル单量体成分および(c) シアン化ビニル单量体成分を、共重合体の構成成分として含む共重合体を99~1重量部含み、かつ(A)および(B)の合計100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物1~20重量部および(D) シロキサンポリエーテルイミド 0.1~20重量部を含む難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A)において、式(化1)および(化2)中のBが-(R¹)C(-R²)-(R¹ および R² は上記と同義である)で示される請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 成分(B)において、(b-1)がABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂およびAAS樹脂から選択され、かつ(b-2)がSAN樹脂である請求項1または2記載の樹脂組成物。

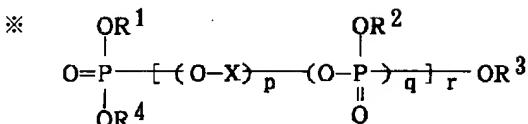
【請求項4】 成分(C) リン酸エステル系化合物が、次式(化3)

【化3】

2

* および次式(化2) :

【化2】



(ここで、R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表すが、R¹=R²=R³=R⁴=Hの場合を除く。Xは2価以上の有機基を表し、pは0または1であり、qは1以上の整数、rは0以上の整数を表す。)で示される化合物である請求項1~3のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項5】 さらに滴下防止剤を含む請求項1~4のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート系の樹脂を含む難燃化された樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】芳香族ポリカーボネート系樹脂はその優れた物性の故にエンジニアリングプラスチックとして多用されているが、難燃性が不足しているので、難燃性向上のために種々の試みがなされている。なかでも、芳香族ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂に、リン酸エステル系化合物を配合した組成物は難燃性が高い。すなわち、UL94燃焼試験V0、V1、V2において優れた成績をおさめる。この難燃性評価試験は、長さ127mm、幅12.7mmのバー状の試料を用いて行われる。ところが、このような樹脂組成物は、UL94の5V試験の角板試験においては、角板(152×152mm)の厚さが2.8mm未満であると、穴あきが起きて5VAの試験に不合格となる。同様に角板(100×150mm)を用いるCSA規格C22.2 No.0.6-M1982の試験Aにおいても、試料の厚さが2.8mm未満であると穴あき等のために不合格になる。

【0003】また芳香族ポリカーボネート樹脂とABS系樹脂とを含む樹脂組成物は、耐衝撃性および寸法精度等の物性が優れており、自動車の内装・外装はじめ、

50 OA機器のハウジング等に広く採用されている。ところ

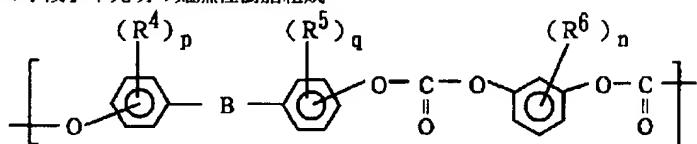
3

が、特に各種機器のハウジング用途においては、近年における機器のコストダウンや軽量化の要請に答えるため、薄肉化指向が強まりつつある。したがって、厚さが薄いハウジングにおいて、UL 94の5V試験およびCSA試験に合格する芳香族ポリカーボネート系の樹脂組成物が望まれている。

【0004】そこで本発明は、2.8 mmより薄い厚さに成形されても、UL 94の5V試験で5VA合格となり、またCSA試験に合格するような優れた難燃性を有するポリカーボネート系の樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性樹脂組成*



(上記式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して、ハログン原子または一価の炭化水素基であり、Bは $- (R^1) - C (- R^2) -$ [ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基である]、 $- C (= R^3) -$ [ここで R^3 は2価の炭化水素基である]、 $- O -$ 、 $- S -$ 、 $- SO -$ または $- SO_2 -$ であり、 R^6 は炭素数1~10の炭化水素基もしくはそのハロゲン化物またはハログン原子であり、p、qおよびnはそれぞれ独立して0~4の整数である)で示される構造単位を有し、かつ前記(化5)の構造単位の量は(化4)および(化5)の構造単位の合計量の2~90モル%を占めるところの共重合ポリカーボネートまたはこれとポリカーボネート系樹脂 1~99重量部、ならびに

(B) (b-1) (a) ゴム質重合体、(b) 芳香族ビニル単量体成分および(c) シアン化ビニル単量体成分を、共重合体の構成成分として含む共重合体、および/または(b-2) (b) 芳香族ビニル単量体成分および(c) シアン化ビニル単量体成分を、共重合体の構成成分として含む共重合体

を99~1重量部含み、かつ(A)および(B)の合計100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物1~20重量部および(D) シロキサンポリエーテルイミド 0.1~20重量部を含むことを特徴とする。

【0008】本発明においては、(A) および(B) の樹脂に、成分(C) および(D) を組合せたところに特徴があり、(C) および(D) のいずれか1つでも欠けると、薄肉角板でUL 94の5V試験とCSA試験の両方に合格できない。

【0009】本発明においては、成分(A) は、上記した共重合ポリカーボネートまたはこれとポリカーボネート系樹脂である。

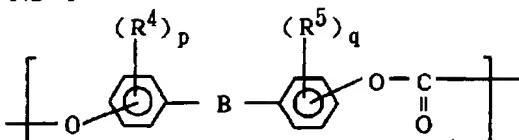
4

*物は、

(A) 次式(化4)：

【0006】

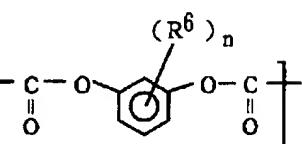
【化4】



10 および次式(化5)：

【0007】

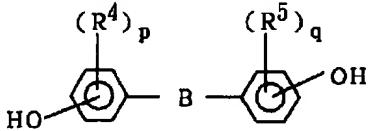
【化5】



※【0010】本発明で使用する共重合ポリカーボネート20は、上記式(化4)および(化5)で示される構成単位を有することが必要である。まず、(化4)で示される構成単位はジフェノール成分およびカーボネート成分よりなる。ジフェノール成分を導入するために使用できるジフェノールを次式(化6)に示す。

【0011】

【化6】



上記式中、 R^4 、 R^5 、B、pおよびqは、先に示したのと同義である。

【0012】本発明において有効なジフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなど

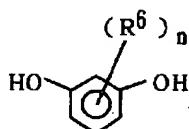
のジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを1種または2種以上組合せて使用することができる。これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0013】またカーボネート成分を導入するための前駆物質としては、例えばジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 α -クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲンなどのハログン化カルボニル化合物等が挙げられる。これらを1種または2種以上組合せて使用することができる。特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0014】次に、上記式(化5)で示される構造単位は、ジフェノール成分、レゾルシンおよび／または置換レゾルシン成分ならびにカーボネート成分から成る。ジフェノール成分の導入については、上記したのと同様のジフェノールを使用できる。またカーボネート成分としては、上記した炭酸ジエステルまたはホスゲンを使用できる。レゾルシンおよび／または置換レゾルシン成分の導入のためには、次式(化7)：

【0015】

【化7】



(ここで、R⁶およびnは上記と同義である)で示される化合物を1種または2種以上組合せて使用することができる。このような化合物としては、例えばレゾルシン、および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テトラブロモレゾルシンなどの置換レゾルシンが挙げられる。これらのうち特にレゾルシンが好ましい。

【0016】共重合ポリカーボネートは、(化4)(化5)で示される上記した2種の構成単位を次の割合で有している。すなわち、(化5)で示される構成単位の量が、(化4)および(化5)の合計量の2～90モル%、好ましくは2～40モル%である。(化5)の量が2モル%より少ないとガラス転移温度(Tg)の低下が

不十分であるので、流動性の改良効果がみられない。また、90モル%より多いと従来のポリカーボネートと同等の優れた物性、例えば機械的強度、耐熱性等が得られない。

【0017】共重合ポリカーボネートの重量平均分子量は、通常10,000～100,000、好ましくは18,000～40,000である。ここでいう重量平均分子量とは、ポリカーボネート用に補正されたポリスチレンを用いて、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって測定されたものである。(また、メチレンクロリド中、25°Cで測定した固有粘度が、0.35～0.65 dl/gであるものが好ましい。)共重合ポリカーボネートは、公知のポリカーボネートの製造方法、例えばホスゲンを用いる界面重合法、溶融重合法等によって製造できる。特に溶融重合法は毒性物質であるホスゲンや塩化メチレン等を用いないので、環境衛生上好ましい。

【0018】溶融重合法の際の温度、圧力等の条件は任意であり、公知の慣用の条件を用いることができる。具体的には、好ましくは80～250°C、より好ましくは100～230°C、特に好ましくは120～190°Cの温度で、好ましくは0～5時間、より好ましくは0～4時間、特に好ましくは0～3時間、常圧下で、ジフェノールおよび上記式(化7)で示される化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで、反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、ジフェノールおよび上記式(化7)で示される化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には5mmHg以下、より好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320°Cの温度で、ジフェノールおよび上記式(化7)で示される化合物と、炭酸ジエステルとの反応を行うのが好ましい。

【0019】上記のような重締合反応は、連続式で行つても良く、バッチ式で行つても良い。また、上記反応を行う際に使用する反応装置は、槽型であっても、管型であっても、塔型であっても良い。

【0020】またこの溶融重合法によれば、得られる共重合ポリカーボネートにおける構造単位(化5)が(化4)および(化5)の合計の90モル%を超えるような割合で、すなわちレゾルシンおよび／または置換レゾルシンを、ジフェノール100モルに対して、90モルを超えるような量で使用しても、他の方法、例えば界面重合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合ポリカーボネートが得られる。

【0021】また、共重合ポリカーボネートは、その末端がフェノールであっても十分な耐衝撃強度を有するが、 p -t-ブチルフェノール、イソノニルフェノール、イソオクチルフェノール、 α -または p -クミルフェノール(好ましくは p -クミルフェノール)、クロマニル化合物、例えばクロマンのような、よりかさ高い末端基を導入すると、より低温衝撃性が優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0022】成分(A)は、上記の共重合ポリカーボネートと共に任意的に、ポリカーボネート系樹脂を含むことができる。本発明において使用されるポリカーボネート系樹脂は、公知のホスゲン法または溶融法により作られた芳香族ポリカーボネートである(例えば特開昭63-215763号公報および特開平2-124934号公報参照)。

【0023】成分(A)が共重合ポリカーボネートおよびポリカーボネート系樹脂の両方を含む場合には、両者の配合比率は任意である。

【0024】次に成分(B)について述べる。(B)成分は、(b-1)および/または(b-2)である。また、(b-1)は、(a)ゴム質重合体、(b)芳香族ビニル単量体成分および(c)シアノ化ビニル単量体成分を含む共重合体である。

【0025】本発明で使用される(a)ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、ブタジエン・イソプレン共重合体などのジエン系ゴム、エチレン・プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン・ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン・メタクリレート、エチレン・ブチルアクリレートなどのエチレン・不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル・ブタジエン共重合体、例えばブチルアクリレート・ブタジエン共重合体などのアクリル系弹性重合体、エチレン・酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン共重合体などのエチレン・プロピレン非共役ジエンターポリマー、ブチレン・イソプレン共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられ、これらを1種または2種以上で使用する。好ましいゴム質重合体としてはエチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン非共役ジエンターポリマー、ジエン系ゴムおよびアクリル系弹性重合体であり、特に好ましくはポリブタジエンおよびスチレン・ブタジエン共重合体であり、このスチレン・ブタジエン共重合体中のスチレン含有率は50重量%以下であることが好ましい。

【0026】本発明で使用される(b)シアノ化ビニル単量体成分としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用する。

【0027】本発明で使用される(c)芳香族ビニル単量体成分としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、o-,m-もしくはp-メチルスチレン、ビニルキシリ、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタ

レン等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用する。好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンである。

【0028】本発明における成分(B)の(b-1)には、上記の成分(a)、(b)および(c)の他に、(d)これらの成分と共重合可能な单量体を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。そのような共重合可能な单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-o-クロロフェニルマレイミド等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができ、これらの单量体は1種または2種以上で使用される。

【0029】成分(b-1)において、各成分(a)、(b)および(c)の組成比は特に制限ではなく、用途に応じて各成分が配合される。

【0030】成分(b-1)の共重合体としては、(a)ゴム質重合体の存在下にその他の成分がグラフト共重合したグラフト共重合体等が好ましく、さらに好ましくはA B S樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体)、A E S樹脂(アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体)、A C S樹脂(アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体)、A A S樹脂(アクリロニトリル・アクリル系弹性重合体・スチレン共重合体)である。

【0031】成分(b-1)の共重合体の製造法に関しては特に制限なく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の方法が用いられる。また、別々に共重合した樹脂をブレンドすることによって成分(b-1)を得ることも可能である。

【0032】次に、成分(B)の(b-2)は、(b)芳香族ビニル単量体成分および(c)シアノ化ビニル単量体成分を含む共重合体である。これらの具体例としては、

上記の(b-1)において(b)および(c)として示したもののが挙げられ、これらの組成比は特に制限されず、用途に応じて選択される。好ましい(b-2)としては、S A N樹脂(スチレン・アクリロニトリル共重合体)である。また、成分(b-2)の共重合体の製造法についても、上記の(b-1)と同様の方法が使用できる。

【0033】好ましい成分(B)としては、(a)ゴム質重合体の存在下にその他の成分がグラフト共重合したグラフト共重合体と(b-2)の共重合体とのブレンド物である。

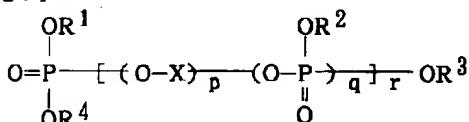
【0034】上記した成分(A)および(B)の配合比

率は、(A) 1~99重量部に対して(B)を99~1重量部、好ましくは(A) 10~95重量部に対して(B)を90~5重量部である。

【0035】本発明で使用する成分(C)リン酸エステル系化合物としては、次式(化8)：

【0036】

【化8】



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表すが、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ の場合を除く。Xは2価以上の有機基を表し、pは0または1であり、qは1以上、例えれば30以下の整数、rは0以上の整数を表す。)で示されるリン酸エステル系化合物が挙げられる。しかし、これ等に限定されるものではない。

【0037】上記式において、有機基とはたとえば、置換されていてもいなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。また、置換されている場合、置換基としては例えればアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれ等の置換基を組合せた基(例えればアリールアルコキシアルキル基等)またはこれ等の置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子等により結合して組合せた基(例えれば、アリールスルホニルアリール基等)を置換基として用いてよい。また、2価以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。例えればアルキレン基、および好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノール類例えればビスフェノール類から誘導されるものが挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましいものとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニル、 p,p' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

*

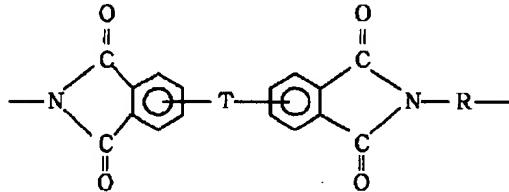
* 【0038】具体的なリン酸エステル系化合物の例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジプロモプロピル)-2,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェートおよびビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルコキシ例えればメトキシ、エトキシおよびプロポキシ、または好ましくは(置換)フェノキシ例えればフェノキシ、メチル(置換)フェノキシであるところのビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等が挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェートおよび各種ビスホスフェートである。

【0039】上記の成分(C)は、成分(A)および(B)の合計100重量部に対して1~20重量部、好ましくは5~15重量部添加する。成分(C)の量が上記の範囲より少ないと本発明の効果が十分發揮されず、上記の範囲より多いと耐熱性が損なわれる。

【0040】次に、本発明で使用する成分(D)シロキサンポリエーテルイミド自体は公知であり、式(化9)：

【0041】

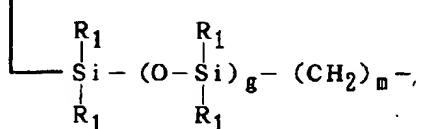
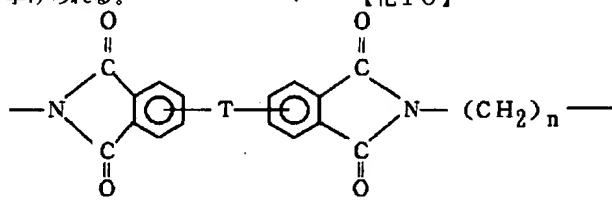
【化9】



の反復単位および下記の式(化10)：

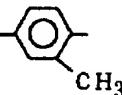
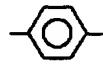
【0042】

【化10】



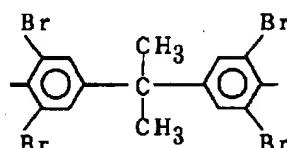
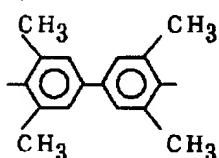
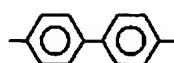
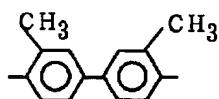
11

で示される反復単位（式中、Tは $-O-$ または $-O-Z-O-$ の基であり、該基 $-O-$ または $-O-Z-O-$ の二価の結合手は3, 3¹、3, 4¹、4, 3¹または*



12

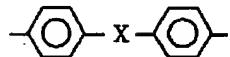
*4, 4¹位にあり：Zは(I)
【0043】
【化11】



、および(II)一般式

【0044】

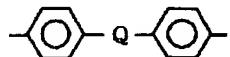
【化12】



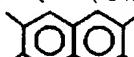
(式中、Xは $-C_yH_{2y}-$ （ただし y は1～約5の整数である）、 $-C(=O)-$ 、 $-(O)=S(=O)-$ 、 $-O-$ および $-S-$ の二価の基からなる群から選んだ一員である）の二価の有機基からなる群の一員であり；そしてRは(a)6～約20個の炭素原子をもつ芳香族炭化水素基およびそのハロゲン化誘導体、(b)2～約20個の炭素原子をもつアルキレン基、3～約20個の炭素原子をもつシクロアルキレン基および(c)一般式

【0045】

【化13】



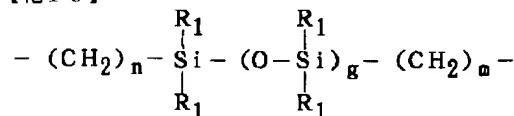
(式中、Qは $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-(O-$



、(ただしBは $-S-$ または $-C(=O)-$ である）からなる群から選ばれ、そしてR'は式

【0048】

【化16】



(式中、R₁は互に同じまたは異なる1価の炭化水素基であり、nおよびmはそれぞれ1～約10の整数でありそしてgは1～約40の整数である）の基である]で示される反復単位から本質的になる。

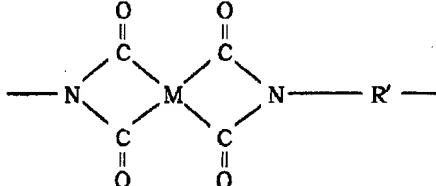
【0049】好ましくはnおよびmがそれぞれ3である

30

※=) S(=O)-、および $-C_xH_{2x}-$ （xは1～約5の整数である）からなる群から選んだ一員である）の二価の基からなる群から選んだ二価の有機基であり、R₁は互に同じまたは異なる1価の炭化水素基であり、nおよびmはそれぞれ1～約10の整数でありそしてgは1～約40の整数である）から本質的になるか、あるいは式

【0046】

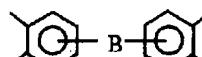
【化14】



〔式中、Mは

【0047】

【化15】



★り、かつgが約9～約20の範囲の平均値をもつ。

【0050】シロキサンポリエーテルイミドのジアミン成分は一般に約20～50モル%のアミン末端オルガノシロキサンおよび約50～80モル%の他の有機ジアミンを含有する。好ましくは、ジアミン成分は約25～約40モル%、もっとも好ましくは約30モル%のアミン末端オルガノシロキサンを含有する。

【0051】本発明に使用されるシロキサンポリエーテルイミドは、ポリエーテルイミドの製造のために慣用されている任意の方法によって製造し得る。現在好ましい一製造法は米国特許第4,417,044号明細書に記載されている。

【0052】成分(D)は、成分(A)および(B)の

★50

13

合計100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部使用する。上記の範囲より少ないと発明の効果が十分発揮されない。

【0053】本発明の樹脂組成物にはさらに、滴下防止剤を含むことができる。そのような滴下防止剤として使用することができるフッ素化ポリオレフィンは、商業的に入手できるし、あるいは公知の方法によって製造することもできる。それは、たとえば、遊離基触媒（たとえばペルオキシ二硫酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム）を使用しながら水性媒質中において100～100psiの圧力および0～200°C好ましくは20～100°Cの温度下でテトラフルオロエチレンを重合させることによって得られる白色の固体である。詳しくは、ブルベーカー（Brubaker）の米国特許第2,393,967号明細書を参照されたい。不可欠ではないが、比較的大きな粒子たとえば平均粒度0.3～0.7mm（主として0.5mm）の粒子の状態にある樹脂を使用することが好ましい。これは0.05～0.5mmの粒度を有する通常のポリテトラフルオロエチレン粉末よりも良好である。かかる比較的大きな粒度の物質が特に好ましい理由は、それが重合体中に容易に分散しつつ重合体同志を結合して纖維状材料を作る傾向を示すことにある。かかる好適なポリテトラフルオロエチレンはASTMによればタイプ3と呼ばれるもので、実際にはデュポン社（E.I.Dupont de Nemours and Company）からテフロン6（Teflon 6）として商業的に入手し得る。あるいは、三井デュポンフロロケミカル社のテフロン30Jとして商業的に入手し得る。フッ素化ポリオレフィンは、成分（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～2重量部、より好ましくは0.05～1.0重量部使用する。

【0054】本発明の樹脂組成物には、上記の成分の他に、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合時、成形時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、補強剤（ガラス繊維、炭素繊維など）、充填剤（カーボンブラック、シリカ、酸化チタンなど）、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0055】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に溶融混合法が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特に押出機、バンパリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的または連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。

【0056】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例においては以下の成分を使用した。

成分（A）

RS-PC：以下のようにして製造した共重合ポリカーポネート；ビスフェノールA（日本ジーイープラスチックス株式会社製）0.22キロモル、レゾルシン0.22キロモルおよびジフェニルカーボネート（エニイ社製）0.44キロモルを、第1の槽型攪拌機（容量250リットル）に仕込み、140°Cで溶融した。この温度に保持しながら、得られた混合物を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第2の槽型攪拌機（容量50リットル）に送液した。第2の槽型攪拌機の温度は180°Cに保持した。

10

【0057】ここに触媒として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル（ 1×10^{-6} モル／モル・ビスフェノールA）添加し、滞留時間が30分間となるように時間を調整し、攪拌した。

20

【0058】次に、この反応液を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第3の槽型攪拌機（容量50リットル）に送液した。第3の槽型攪拌機の温度は210°C、圧力は200mmHgであった。滞留時間が30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽出除去しながら攪拌した。

30

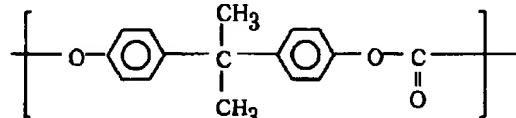
【0059】次に、この反応液を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第4の槽型攪拌機（容量50リットル）に送液した。第4の槽型攪拌機の温度は240°C、圧力は15mmHgであった。滞留時間が30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽出除去しながら攪拌した。反応が定常になって得られた反応物の極限粘度[η]は0.15dl/gであった。

40

【0060】次に、この反応物をギアポンプで昇圧し、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度および圧力はそれぞれ、270°Cおよび2mmHgに制御した。反応物を、蒸発機下部よりギアポンプにて、290°Cおよび0.2mmHgに制御された二軸横型攪拌重合槽（L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル）に、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度（約40kg/時間）で送り込み、滞留時間30分間に重合させた。このときの生成物の極限粘度[η]は0.49dl/gであった。生成物は、次式（化17）および（化18）をモル比50:50で有する共重合ポリカーボネートであった。以下ではこれをRS-PCと略記する。

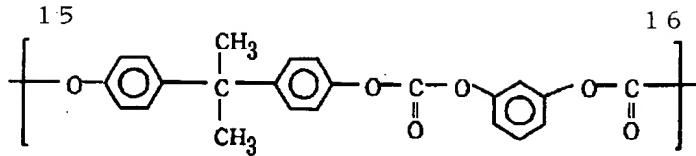
【0061】

【化17】



【0062】

【化18】



PC : ビスフェノールAのポリカーボネート（商標；レキサン、日本ジーイープラスチックス株式会社製）、塩化メチレン中、25°Cで測定した固有粘度0.50dl/g
成分（B）

b-1 : ABS樹脂、商標UX 050（ウベサイコン株式会社製）

b-2 : SAN樹脂、商標SR 30B（ウベサイコン株式会社製）

成分（C）

CR733S : 商標、フェニルレゾルシンポリホスフェート、大八化学株式会社製

成分（D）

シロキサンポリエーテルイミド：2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパンジ無水物と、60モル%のm-フェニレンジアミン及び40モル%のアミン末端ジメチルポリシロキサン（式中、n及びmが3であり、gは平均で9である）より成るアミン成分から得られるランダム共重合体

任意成分

テフロン30J : 商標、ポリテトラフルオロエチレン、三井デュポンフロロケミカル社製

実施例1および比較例1～2

各成分を表1に示す割合（重量比）で混合し、280 °C、100rpm に設定した1軸押出機（65mm）で押出し、ペレットを作成した。次いで、このペレットを、設定温度280 °C、金型温度80°Cで射出成形した。得られた成形品についてアイソット衝撃強度を測定し、難燃性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0063】なお、樹脂組成物の評価試験は、以下のようにして行った。

(1) アイソット衝撃強度 (Kg-cm/cm)

ASTM D 256に従って、厚み 1/8 インチ、ノッチ付で測定した。

(2) 難燃性試験

UL 94/V0, VI, VII試験

5個の試験棒をアンダーライターズラボラトリーズインコーポレーションのブレチン94" 材料分類のための燃*

*焼試験”（以下、UL-94という）に示される試験方法にしたがって、厚み1/16インチで試験した。この試験方法により、供試材料を、5個の試料の結果に基づいてUL-94 V-0、V-I およびV-IIのいずれかの等級に評価した。UL-94についての各Vの等級の基準は概略次の通りである。

V-0 : 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が5秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-I : 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が25秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-II : 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が25秒以下であり、かつこれらの試料が脱脂綿に着火する微粒炎を落下する。

【0064】また、UL-94は全試験棒が特定のV等級に合格しなければ、その等級に分類してはならない旨を規定している。この条件を満たさない場合には、その5個の試験棒は最も成績の悪い1個の試験棒の等級を与えられる。例えば1個の試験棒がV-IIに分類された場合には、5個の全試験棒に対する等級はV-IIである。

UL 94/5V試験（5インチフラムテスト）

まず試験A（バー試験）を行った。試験Aに不合格の場合には5V不合格と判定した。試験Aに合格の場合には次に、試験B（角板試験）を行った。試験Bに合格の場合は5VAと判定し、試験Bに不合格の場合は5VBと判定した。なお、試験Bに合格しても試験Aに不合格の場合には5V不合格と判定される。なお、いずれの試験においても、厚みは2.5mmであった。

CAS試験

C SA規格C22.2 No.0.6-M1982にしたがって、厚み2.5mmの試験片について、試験A（127 mmフレーム試験）を行った。

【0065】

【表1】

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2
成分(重量部)			
P C	-	69	-
R S - P C	69	-	69
A B S	8	8	8
S A N	12	12	12
C R 733S	11	11	11
シロキサンポリエーテルイミド	5	-	-
テフロン30J	0.3	0.3	0.3
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	69	64	65
難燃性試験			
UL94/V0, VI, VII試験	V0	V0	V0
UL94/5V 試験	5VA	5VB	5VB
CSA 試験	○	×	×

CSA 試験は、○が合格、×が不合格を表す。

【0066】

【発明の効果】本発明により、薄く成形されても難燃性*

*が著しく優れたポリカーボネート系樹脂組成物を提供することができる。よって、本発明の樹脂組成物は、工業的に非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶C 08 L 83/08
C 09 K 21/14

識別記号

L R Y

府内整理番号

F I

技術表示箇所